

506,541

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



PCT/PTO 22 SEP 2004

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/074612 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 101/00,
C08K 13/04, 7/14, 5/50, 5/56

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02175

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. März 2003 (04.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 09 420.9 5. März 2002 (05.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): TICONA GMBH [DE/DE]; Professor-Staudinger-
Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAPKE, Nicolai
[DE/DE]; Ludwig-Beck-Ring 5, 65239 Hochheim am
Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THERMOPLASTIC MOULDING MATERIAL AND MOULDED BODIES PRODUCED THEREFROM

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSE UND DARAUS HERGESTELLTE FORMKÖRPER

(57) Abstract: The invention relates to a thermoplastic moulding material containing a) 20 - 99 wt.-% of a thermoplastic polymer which is not a polyoxymethylene homo- or - copolymer, b) 0.1 wt.-% - 80 wt.-% of a filling and/or reinforcing material, and c) 0.00001 - 1.0 wt.-% of a catalyst which catalyses the formation of covalent bonds between the thermoplastic polymers and the surface of the additional material.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine thermoplastische Formmasse enthaltend a) 20 bis 99 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren, das kein Polyoxymethylen-Homo- oder - Copolymer ist, b) 0,1 Gew.-% - 80 Gew.-% eines Füll- und/oder Verstärkungsstoffes, und c) 0,00001 bis 1,0 Gew.-% eines Katalysators, der die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem thermoplastischem Polymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert.

WO 03/074612 A1

Thermoplastische Formmasse und daraus hergestellte Formkörper

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue thermoplastische Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.

0 Thermoplastische Kunststoffe sind kostengünstige Werkstoffe mit einem geringen spezifischen Gewicht, guter Schmelzbarkeit sowie Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse. Diese werden daher vielfach in Bereichen, wie allgemeine Haushaltsartikel, elektrischen und elektronischen Teilen verwendet.

5 Es ist bekannt, thermoplastische Kunststoffe mit Verstärkungsmitteln, mit Füllstoffen und/oder mit Schlagzähmodifikatoren zu kombinieren, um deren mechanische Eigenschaften, wie Festigkeit oder Schlagzähigkeit, zu verbessern oder um deren Preis zu verringern.

10 Der Einsatz von Verstärkungsfasern bei thermoplastischen Kunststoffen ist beispielsweise aus den GB-A-2,225,584, JP-A-03/126,740, JP-A-02/107,664, JP-A-01/087,656,740, JP-A-01/066,268, JP-A-63/305,148, JP-A-06/018,929, JP-A-60/104,136, JP-A-56/030,451, JP-A-63/222,266, JP-A-07/053,861 und JP-A-06/234,896 bekannt.

15 Der Einfluss von Zusatzstoffen auf die Eigenschaften der Formmasse wird durch die Anbindung des Zusatzstoffes an die Kunststoffmatrix beeinflusst. Oft sind daher manche Zusatzstoffe nicht für alle Kunststoffe geeignet, oder sie werden mit Schichten versehen, die einer verbesserte Anbindung an die Kunststoffmatrix
20 bewirken.

Dabei werden die Zusatzstoffe, insbesondere Verstärkungsfasern, mit Schichten überzogen, und diese geschichteten Zusatzstoffe werden nach Trocknung der Schichte in das geschmolzene Polymer eingearbeitet. Häufig wird zusätzlich zur

Schlichte noch ein Haftvermittler eingesetzt, der die Haftung zwischen der Grenzfläche des Zusatzstoffes und der Polymermatrix verbessern soll. Diese Vorgehensweise ist jedoch oft nicht ausreichend.

5 Nachteilig bei der Verwendung von Schichten oder Haftvermittlern bei der Herstellung von gefüllten und/oder verstärkten und/oder schlagzäh-modifizierten Formmassen ist eine häufig noch nicht genügende Verbindung von Polymermatrix mit dem betreffenden Zusatzstoff. Wünschenswert ist eine möglichst gute Verbindung zwischen diesen Komponenten der Formmasse.

10 Ausgehend von diesem Stand der Technik bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung von gefüllten und/oder verstärkten und/oder schlagzäh-modifizierten Formkörpern aus thermoplastischen Kunststoffen, die eine verbesserte Anbindung der Phase des Zusatzstoffes an die Kunststoffmatrix aufweisen. Diese verbesserte Anbindung äußert sich in einer erhöhten
15 Grenzflächenhaftung und – abhängig von der Art des Zusatzstoffes - in verbesserten mechanischen Eigenschaften des Formkörpers und/oder einer verbesserten Verteilung des Zusatzstoffes in der Polymermatrix.

20 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Bereitstellung von gefüllten und/oder verstärkten und/oder schlagzäh-modifizierten Formkörpern aus thermoplastischen Kunststoffen sowie von Formmassen zur Herstellung derartiger Formkörper, bei denen der Kunststoff durch die zugesetzten Additive nur geringe Schädigung erleidet, die höhere Beständigkeit und Alterungsbeständigkeit und
25 geringe Emission aufweist.

Diese Aufgaben werden durch die nachstehend beschriebenen Zusammensetzungen und Formkörper gelöst.

30 Die vorliegende Erfindung betrifft eine thermoplastische Formmasse enthaltend
a) 20 bis 99 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren, das kein Polyoxymethylen-Homo- oder -Copolymer ist,

- b) 0,1 Gew.-% - 80 Gew.-% eines Zusatzstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Füllstoffen, Verstärkungsstoffen, Schlagzähmodifikatoren und deren Gemischen, und
- c) 0,00001 bis 1,0 Gew.-% eines Katalysators, der die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem thermoplastischen Polymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine langfaserverstärkte Formmasse enthaltend

- d) 20 Gew.-% - 90 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren, das kein Polyoxymethylen-Homo- oder -Copolymer ist;
- e) 10 Gew.-% - 80 Gew.-% einer Verstärkungsfasern,
- f) bis zu 1,0 Gew. %, vorzugsweise 0,00001 Gew.-% - 0,5 Gew.-% mindestens eines Katalysators, der eine chemische Reaktion zwischen dem thermoplastischen Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert.

Eine derartige Formmasse weist eine ausgezeichnete Einbindung des Zusatzstoffes in die Polymermatrix auf, was sich durch hohe Festigkeit, ausgezeichnete Schlagzähigkeit sowie hohe Bruchdehnung und Bindehaftfestigkeit bemerkbar macht.

Als Katalysatoren gemäß der Erfindung eingesetzt werden können prinzipiell alle Verbindungen, die eine chemische Reaktion katalysieren, bei der sich kovalente Bindungen zwischen dem Matrixpolymeren und dem Zusatzstoff ausbilden. Dabei kann es sich sowohl um die Umsetzung von reaktiven Gruppen des Matrixpolymeren mit reaktiven Gruppen auf der Oberfläche des Zusatzstoffes handeln. Es kann sich aber auch um chemische Reaktionen handeln, bei denen zwischen eingesetzten Haftvermittlern und Polymermatrix und/oder Oberfläche des Zusatzstoffes kovalente Bindungen ausgebildet werden oder bei denen sich kovalente Bindungen zwischen zwei Teilen eines Haftvermittlers ausbilden, von denen das eine Teil mit dem Matrixpolymeren und das andere Teil mit der Oberfläche des Zusatzstoffes verträglich ist.

Beispiele für erfindungsgemäß katalysierte Reaktionen zur Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem thermoplastischen Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes sind alle Reaktionen, bei denen sich zwischen gleichen oder unterschiedlichen reaktiven Gruppen kovalente Bindungen ausbilden.

Beispiele für reaktive Gruppen sind Hydroxyl-, Thiol-, Mercaptan-, Amin-, Ester-, Amid-, Anhydrid-, Carboxyl-, Carbonat-, Sulfonsäure-, Epoxid-, Urethan-, Thiourethan-, Isocyanat-, Allophanat-, Harnstoff-, Biureth-, Lacton-, Lactam-, Oxazolidin-, Carbodiimidgruppen und Halogenatome.

Beispiele für chemische Reaktionen sind Reaktionen zwischen gleichen reaktiven Gruppen, wie Umesterungs-, Umamidierungs- oder Umurethanisierungsreaktionen; oder Reaktionen zwischen unterschiedlichen reaktiven Gruppen, wie Ester-, Amid- oder Urethanbildung oder Ausbildungen von Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen.

Als erfindungsgemäß eingesetzte Katalysatoren kommen vorzugsweise Verbindungen in Frage, die Umesterungs-, Umamidierungs- oder Umurethanisierungsreaktionen katalysieren oder die die Ausbildung von Ester-, Amid- und Urethangruppen katalysieren.

Vorteilhaft werden Lewis-Säuren eingesetzt, die besonders bevorzugt keine Brönsted-Säuren sind.

Diese Katalysatoren werden erfindungsgemäß in Mengen von 0,00001 bis 1,0 Gew. %, vorteilhaft von 0,0005 bis 0,5 Gew. % und besonders vorteilhaft von 0,0007 bis 0,01 Gew. %, insbesondere von 0,0007 bis 0,005 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge der Formmasse, eingesetzt.

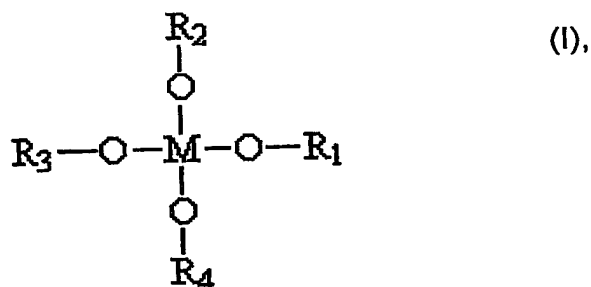
Beispiele für geeignete Katalysatoren sind MgX_2 , BiX_3 , SnX_4 , SbX_5 , FeX_3 , GaX_3 , HgX_2 , ZnX_2 , AlX_3 , PX_3 , TiX_4 , MnX_2 , ZrX_4 , $[R_4N]^+ A^q$, $[R_4P]^+ A^q$, wobei X ein Halogenatom, also I, Br, Cl, F und/der eine Gruppe -O-R oder -R sein kann, wobei

R Alkyl oder Aryl bedeutet, q eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und A ein q-wertiges Anion ist, beispielsweise Halogenid, Sulfat oder Carboxylat.

Auch Mischungen verschiedener Katalysatoren können eingesetzt werden.

Weitere, besonders vorteilhafte Katalysatoren werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphoniumsalzen, Phosphanen, Ammoniumsalzen, Sulfoniumsalzen, Titanaten, Titanylverbindungen, Zirconaten und deren Mischungen.

Titanate und Zirconate sind vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel I,



wobei M Titan oder Zirkonium bedeutet und R_1 , R_2 , R_3 und R_4 einwertige organische Reste sind, die gleich oder verschieden sein können.

Die Reste R_1 bis R_4 können im Einzelnen sein Alkylreste mit ein bis zwanzig Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls substituiert sind, beispielsweise mit ein oder mehreren Hydroxyl- oder Alkoxygruppen und/oder mit Halogenatomen, wie Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, Propyl, Butyl, Dodecyl, Hexadecyl, oder Stearyl; aromatische Gruppen, die gegebenenfalls substituiert sind, beispielsweise mit ein oder mehreren Hydroxyl-, Alkoxy- und/oder Alkylgruppen und/oder mit Halogenatomen, wie Phenyl oder Naphthyl, sowie kondensierte aromatische Reste, die beispielsweise abgeleitet sind von 2-Halomethylnaphthalin, 9-Halomethylantracen und 9-Halomethylphenanthren; araliphatische Gruppen, die

gegebenenfalls substituiert sind, beispielsweise mit ein oder mehreren Hydroxyl-, Alkoxy- und/oder Alkylgruppen und/oder mit Halogenatomen, wie Benzyl.

Als Titanate oder Zirkonate vorteilhaft eingesetzt werden können Tetraalkyltitanate und -zirkonate, wobei die R_1 bis R_4 gleich oder verschieden sein können und Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorteilhaft 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 3 bis 8 Kohlenstoffatomen sind.

Niedere Tetraalkyltitanate und -zirkonate, wie beispielsweise Titanetetramethoxid, sind oft flüchtig, daher ist den weniger flüchtigen höheren Homologen wie Titanetetrabutoxid meist der Vorzug zu geben.

Vorteilhaft einsetzbar sind Titanetetrabutoxid, Zirkontetrabutoxid, Tetrapentyltitanat, Tetrapentylzirkonat, Tetrahexyltitanat, Tetrahexylzirkonat, Tetraisobutyltitanat, Tetraisobutylzirkonat, Tetra-tert.-butyltitanat, Tetra-tert.-butylzirkonat, Triethyl-tert.-butyltitanat, Triethyl-tert.-butylzirkonat und ähnliche Verbindungen.

Weitere bevorzugt eingesetzte Titanate bzw. Zirkonate sind Mischoxide der Formeln Mt_4TiO_4 , Mt_2TiO_3 , $Mt_2Ti_2O_5$, $Mt_2Zr_3O_7$, Mt_4ZrO_4 , Mt_2ZrO_3 , $Mt_2Zr_2O_5$ und $Mt_2Zr_3O_7$, worin Mt ein ein- oder zweiwertiges Metall, vorzugsweise ein Alkalimetall- oder ein Erdalkalimetall ist.

Titanylverbindungen weisen vorzugsweise die Struktur $[M^{p+}]_s [TiO]^{2+} [A^r]_t$ auf, worin p 1 oder 2 bedeutet, s 0, 1 oder 2 ist, M ein ein- oder zweiwertiges Metall ist, A ein r-wertiges Anion darstellt, r und t unabhängig voneinander 1 oder 2 bedeuten, wobei der Ausdruck $s \cdot p + 2$ dem Ausdruck $r \cdot t$ entspricht. Vorzugsweise sind $p=1$, $s=0$ oder 2, $r=1$ oder 2 und $t=2$.

Titanylverbindungen weisen vorzugsweise die Struktur $[M^{p+}]_s [TiO]^{2+} [A^r]_t$ auf, worin p 1 oder 2 bedeutet, s 0, 1 oder 2 ist, M ein ein- oder zweiwertiges Metall, A ein r-wertiges Anion darstellt, r und t unabhängig voneinander 1 oder 2 bedeuten, wobei der Ausdruck $s \cdot p + 2$ dem Ausdruck $r \cdot t$ entspricht. Vorzugsweise sind $p=1$, $s=2$, $r=2$ und $t=2$.

M ist vorzugsweise ein Alkalimetallkation. A ist vorzugsweise ein Anion einer ein- oder zweiwertigen Carbonsäure, wie Essigsäure oder Oxalsäure.

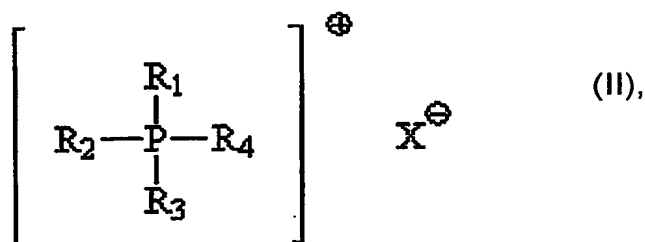
5 Ein Beispiel für eine bevorzugt eingesetzte Titanylverbindung ist Kalium-titanyl-bisoxalat ($K_2[C_4O_9]Ti$).

Besonders vorteilhaft einsetzbar als Katalysator gemäß der Erfindung sind Phosphoniumsalze.

10

Bevorzugt eingesetzte Phosphoniumsalze gemäß der Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel II

15



20

wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleich oder unterschiedlich sind und eine der oben definierten Bedeutungen annehmen können und wo X eine der oben angegebenen Bedeutungen annehmen kann.

25

Beispiele besonders bevorzugter Phosphoniumsalze sind (1-Acetylamino-2-phenyl-vinyl)-triphenyl-phosphoniumperchlorat, (1-Benzoylamino-2,2-bis-(4-chlorphenylsulfanyl)-vinyl)-triphenyl-phosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-bis-ethylsulfanyl-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-bis-phenylsulfanyl-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-dichlor-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-dichlor-vinyl)-triphenylphosphoniumiodid, (1-Benzoylamino-2-(4-chlorphenyl)-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2-(4-chlorphenylsulfanyl)-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2-(4-nitrophenyl)-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2-chlor-vinyl)-

30

triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2-chlor-2-ethylsulfanyl-vinyl)-
triphenylphosphoniumchlorid, Tetraphenylphosphoniumchlorid, Tetrabutyl-
phosphoniumchlorid, Dimethylbehenylphosphoniumchlorid, Trimethyldodecyl-
phosphoniumchlorid, Trimethyloctadecyl-phosphoniumchlorid, Trimethyl-
5 hexadecylphosphoniumchlorid; Tetrabutylphosphoniumchlorid, Stearyltri-
butylphosphoniumchlorid Tetraethylphosphoniumbromid, Tetrabutyl-
phosphoniumbromid, Dimethylbehenylphosphoniumbromid, Trimethyl-
dodecylphosphoniumbromid, Trimethyloctadecylphosphoniumbromid
Trimethylhexadecylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumbromid,
0 Stearyltributylphosphoniumbromid.

Ganz besonders bevorzugte Phosphoniumsalze tragen als mindestens einen der
Reste R₁ bis R₄ einen Arylrest, vorteilhaft mindestens einen Phenylrest, wie zum
Beispiel Tetraphenylphosphoniumchlorid oder Tetraphenylphosphoniumbromid.

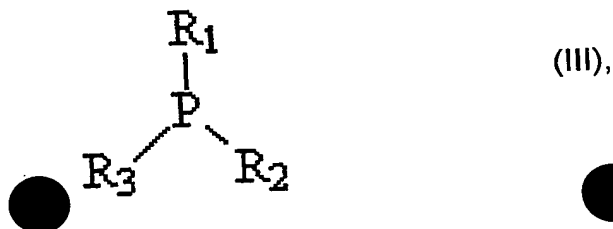
5 Insbesondere bevorzugte Phosphoniumsalze enthalten als Reste R₁ bis R₄ sowohl
aromatische als auch aliphatische Reste, insbesondere drei Arylreste,
beispielsweise Phenylreste.

0 Beispiele für diese letztgenannte Gruppe sind Ethyltriphenylphosphoniumchlorid,
Ethyltriphenylphosphoniumbromid.

Weitere geeignete Verbindungen sind dem Fachmann bekannt, leicht erhältlich und
beispielsweise unter <http://www.sigma-aldrich.com> zu finden.

5 Ebenfalls einsetzbar als Katalysator sind die analog zu Formel II definierten
Ammonium- und Sulfoniumsalze sowie Phosphane.

Bevorzugte Phosphane sind Verbindungen der allgemeinen Formel III



wobei die Reste R_1 bis R_3 gleich oder verschieden sein können und analog zu den Resten R_1 bis R_3 der in Formel II dargestellten Phosphoniumsalze definiert sind.

Besonders vorteilhaft ist Triphenylphosphan, $P(C_6H_5)_3$.

Die Ammonium- und Sulfoniumsalze, Phosphane sowie insbesondere die Phosphoniumsalze können vorteilhaft in Mengen von 0,00001 bis 0,03 Gew. %, besonders vorteilhaft von 0,0005 bis 0,025 Gew. %, ganz besonders vorteilhaft von 0,0007 bis 0,005 Gew. % eingesetzt werden.

Da bei sehr geringen Konzentrationen die Durchmischung und homogene Verteilung jedoch schwieriger wird (meist bei Mengen deutlich unterhalb von 5 ppm), werden diese Verbindungen jedoch meist in Mengen von 0,001 bis 0,003 Gew.-% verwendet.

Thermoplastische Polymere im Sinne der Erfindung schließt grundsätzlich alle bekannten, synthetischen, natürlichen und modifizierten natürlichen Polymere mit Ausnahme der Polyoxymethylen-Homo- oder Copolymeren ein, die sich durch Schmelzextrusion verarbeiten lassen.

Beispielhaft seien genannt:

Polylactone, wie Poly(pivalolacton) oder Poly(caprolacton);
Polyurethane, wie die Polymerisationsprodukte der Diisocyanate wie zum Beispiel 1,5-Naphthalin-diisocyanat; p-Phenylen-diisocyanat, m-Phenylen-diisocyanat, 2,4-Toluyl-diisocyanat, 2,6-Toluylene-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-Biphenyl-diisocyanat, 4,4'-Diphenylisopropyliden-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyl-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenyl-diisocyanat, Dianisidin-diisocyanat, Toluidin-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,6-Hexamethylene-diisocyanat und 4,4'-

Dicyclohexylmethan-diisocyanat mit Polyestern abgeleitet von langkettigen Diolen, wie Poly(tetramethylen-adipat), Poly(ethylen-adipat), Poly(1,4-butylen-adipat), Poly(ethylen-succinat), Poly(2,3-butylen-succinat), Polyether diole und/oder einem oder mehreren Diolen wie Ethylenglykol, Propylenglykol und/oder mit Polyetherdiolen abgeleitet von einem oder mehreren Diolen, wie

Diethylenglykol, Triethylenglykol und/oder Tetraethylenglykol;

Polycarbonate, wie Poly-[methan-bis(4-phenyl) carbonat], Poly-[1,1-ether-bis (4-phenyl)-carbonat], Poly-[diphenylmethan-bis(4-phenyl)-carbonat] und Poly-[1,1-cyclohexan-bis(4-phenyl) carbonat];

Polysulfone, wie das Reaktionsprodukt des Natriumsalzes des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propans oder des 4,4'-Dihydroxydiphenylethers mit 4,4'-Dichlorodiphenylsulfon;

Polyether, Polyketone und Polyetherketone, wie Polymerisationsprodukte des Hydrochinons, des 4,4'-Dihydroxybiphenyls, des 4,4'-Dihydroxy-benzophenons oder des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons mit dihalogenierten, insbesondere difluorierten oder dichlorierten aromatischen Verbindungen vom Typ 4,4'-Di-halodiphenylsulfon, 4,4'-Di-halo-dibenzophenon, Bis-4,4'-di-halobezoyl-benzol und 4,4'-Di-halo-biphenyl;

Polyamide, wie Poly-(4-amino-butanoat), Poly-(hexamethylen-adipamid), Poly-(6-aminohexanoat), Poly-(m-xylylen-adipamid), Poly-(p-xylylen-sebacamid), Poly-(2,2,2-trimethylhexamethylen-terephthalamid), Poly-(metaphenylen-isophthalamid) (NOMEX) und Poly-(p-phenylen-terephthalamid) (KEVLAR);

Polyester, wie Poly-(ethylen-1,5-naphthalat), Poly-(1,4-cyclohexandimethylen-terephthalat), Poly-(ethylen-oxybenzoat) (A-TELL), Poly-(para-hydroxybenzoat) (EKONOL), Poly-(1,4-cyclohexyliden-dimethylen-terephthalat) (KODEL),

Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat;

Poly(arylenoxide), wie Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) und Poly-(2,6-diphenyl-1,4-phenylenoxid);

Flüssigkristalline Polymere, wie die Polykondensationsprodukte aus der Gruppe der Monomeren, die besteht aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, 1,4-

Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Biphenyl-dicarbonsäure, 4-Hydroxybenzoesäure, 6-Hydroxy-2-naphthalin-dicarbonsäure, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxybiphenyl und 4-Aminophenol;

Poly-(arylsulfide), wie Poly-(phenylensulfid), Poly-(phenylen-sulfid-keton) und Poly(phenylen-sulfid-sulfon);

Polyetherimide;

Vinyl Polymere und ihre Copolymere, wie Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid;

Polyvinylbutyral, Polyvinylidenchlorid und Ethylen-vinylacetat-Copolymere;

Polyacrylderivate, wie Polyacrylat sowie Polymethacrylat und deren Copolymere

sowie Derivate, wie Ester, beispielsweise Polyethylacrylat, Poly-(n-butylacrylat),

Poly-(methylemethacrylat), Poly-(ethylmethacrylat), Poly(n-butylmethacrylat), Poly(n-

propylmethacrylat), Polyacrylnitril, wasserunlösliche Ethylen-Acrylsäure-Copolymere,

wasserunlösliche Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymere, Acrylnitril-Copolymere,

Methylemethacrylat-Styrol-Copolymere, Ethylen-Ethylacrylat-Copolymere und Acryl-

Butadien-Styrol Copolymere;

Polyolefine, wie Poly(ethylen), z.B. Low Density Poly(ethylen) (LDPE); Linear Low

Density Poly(ethylen) (LLDPE) oder High Density Poly(ethylen) (HDPE);

Poly(propylen), chloriertes Poly(ethylen), z.B. chloriertes Low Density Poly(ethylen);

Poly(4-methyl-1-penten), und Poly(styrol);

Wasserunlösliche Ionomere; Poly(epichlorhydrin);

Furan Polymere, wie Poly(furan);

Zelluloseester, wie Zelluloseacetat, Zelluloseacetat-butyrat und Zellulosepropionat;

Silicone, wie Poly-(dimethyl-siloxan) und Poly(dimethyl siloxan-co-phenylmethyl-siloxan);

Protein Thermoplasten;

sowie alle Mischungen und Legierungen (mischbare und unmischbare Blends) von zwei oder mehreren der genannten Polymere.

Thermoplastische Polymere im Sinne der Erfindung umfassen auch thermoplastische Elastomere, die sich beispielsweise von einem oder mehreren der folgenden Polymere ableiten:

Polyurethan-Elastomere, Fluorelastomere, Polyesterelastomere, Polyvinylchlorid, thermoplastische Butadien/Acrylnitril Elastomere, thermoplastisches Poly(butadien), thermoplastisches Poly(isobutylen), Ethylen-propylen-Copolymere, thermoplastische Ethylen-propylen-dien Terpolymere, thermoplastische sulfonierte Ethylen-Propylen-Dien Terpolymere, Poly(chloropren), thermoplastisches Poly(2,3-dimethylbutadien), thermoplastisches Poly(butadien-pentadien), chlorsulfoniertes Poly-(ethylen), Blockcopolymere, aufgebaut aus Segmenten amorpher oder (teil)kristalliner Blöcke, wie Poly(styrol), Poly(vinyltoluol), Poly(t-butylstyrol), und Polyester, und elastomerer Blöcke wie Poly(butadien), Poly(isopren), Ethylen-Propylen Copolymere, Ethylen-Butylen-Copolymere, Ethylen-Isopren-Copolymere und deren hydrierte Abkömmlinge, wie zum Beispiel SEBS, SEPS, SEEPS, und auch hydrierte Ethylen-Isopren-Copolymere mit erhöhtem Anteil an 1,2-verknüpftem Isopren, Polyether, Styrol-Polymere, wie ASA (Arylnitril-Styrol-Acrylester), ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat / ABS) und ähnliche, wie zum Beispiel die von Kraton Polymers unter dem Handelsnamen KRATONO vertriebenen Produkte, sowie alle Mischungen und Legierungen (mischbare und unmischbare Blends) von zwei oder mehreren der genannten Polymere.

Es können auch vorteilhaft Blockcopolymere eingesetzt werden, die Blöcke mit funktionellen Gruppen enthalten, die mit den Zusatzstoffen reagieren können.

Ebenso vorteilhaft einsetzbar als Matrixpolymer oder insbesondere als Zusatz zum Matrixpolymer sind Pfropf-Copolymere, bei denen sich funktionelle Gruppen, die eine der oben erwähnten Reaktionen, wie Umesterungsreaktionen, eingehen in einer Seitenkette befinden; insbesondere sind dies modifizierte Polyolefine, insbesondere modifiziertes Polyethylen oder modifiziertes Polypropylen. Das modifizierte Polyolefin enthält vorzugsweise mindestens eine der folgenden Gruppen: Carboxyl-, Carboxylanhydrid-, Metallcarboxylat-, Carboxylester-, Imino-, Amino- oder Epoxygruppe mit vorteilhaft 1 bis 50 Gew. %.

Beispiele für derartige, funktionelle Gruppen aufweisende Polyolefin-Kunststoffe umfassen modifizierte Polyolefin-Copolymere oder gepfropfte Copolymere, die

hergestellt werden, indem chemisch folgende beispielhaft aufgeführte Verbindungen, wie Maleinsäureanhydrid, Zitronensäureanhydrid, N-Phenylmaleimid, N-Cyclohexylmaleinimid, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Glycidylvinylbenzoat, N-[4-(2,3-epoxpropoxy)-3,5-dimethylbenzyl]-acrylamid (AXE), Alkyl(meth)acrylate auf Polyolefine, wie Polypropylen, Polyethylen oder Ethylen/Propylen-Copolymere, oder auf Polyamid gepfropft werden. Das modifizierte Polymer ist im Polymerisationsgrad nicht beschränkt, es kann auch ein Oligomer sein.

Besonders bevorzugte modifizierte Polyolefine sind Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen, Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polypropylen, Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen/Polypropylen-Copolymer, Glycidylmethacrylat-modifiziertes Polyethylen, Glycidylmethacrylat-modifiziertes Polypropylen, AXE-modifiziertes Polyethylen, AXE-modifiziertes Polypropylen und Polyamid gepfropfte Polyolefine.

Ganz besonders vorteilhaft einsetzbar sind Polymere, die durch Umesterungsreaktionen, Umamidierungsreaktionen oder Umurethanisierungsreaktionen erhältlich sind, oder deren wiederkehrende Einheit mindestens eine Gruppe enthält, die eine derartige Reaktion oder eine ähnliche Reaktion eingehen kann.

Die besonders vorteilhaft einsetzbaren thermoplastischen Polymere, die funktionelle Gruppen enthalten, die Umesterungs-, Umamidierungs- oder Umurethanisierungsreaktionen eingehen können, lassen sich vorteilhaft in Mischung mit Polymeren einsetzen, die keine funktionellen Gruppen enthalten, die keine derartigen Reaktionen eingehen können, so dass deren Anbindung an den Zusatzstoff verbessert wird.

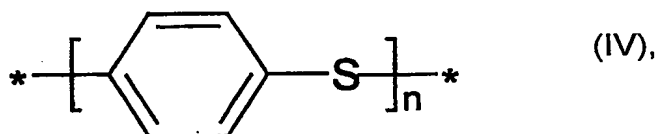
Vorteilhaft einsetzbar zur Herstellung von beispielsweise kurzfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoffstrukturen unter Verwendung von Polypropylen ist daher der Zusatz mindestens eines modifizierten Polyolefins und/oder Polyamides zu dem zu verwendenden Polypropylen.

Ganz besonders vorteilhaft zu verwendende thermoplastische Polymere sind, Polyamide, Polyester, Polycarbonate, Polyarylsulfide und Polyacetale, modifiziertes Polyolefin sowie Blends und Legierungen aus Polypropylen mit mindestens einem der vorgenannten ganz besonders vorteilhaft zu verwendenden thermoplastischen Polymer.

Bevorzugte erfindungsgemäß eingesetzte thermoplastische Polymere sind die an sich bekannten thermoplastischen Polyarylsulfide. Geeignete Materialien werden zum Beispiel beschrieben in Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser-Verlag, 27. Ausgabe, auf den Seiten 495 bis 498, worauf Bezug genommen wird.

Erfindungsgemäß wird als Polyarylsulfid bevorzugt Polyphenylsulfid eingesetzt.

Polyphenylsulfid (PPS), ist ein teilweise kristallines Polymer mit der allgemeinen Formel IV:



wobei $n > 1$ ist und das Polymer mindestens eine Molmasse (M_w) von größer 200 g/mol besitzt.

Weitere bevorzugt eingesetzte thermoplastische Polymere sind Polyester, die polymerisierte Einheiten enthalten, die abgeleitet sind von Estern mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure, insbesondere Terephthalsäure, Isophthalsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure und von mindestens einem aliphatischen Diol, insbesondere Ethylenglycol, 1,3-Propandiol oder 1,4-Butandiol, oder welche polymerisierte Einheiten von Tetrahydrofuran enthalten. Beispiele geeigneter Polyester gemäß der Erfindung sind beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., ed. Barbara Elvers, Vol. A24, Polyester section (Seiten. 227 - 251) VCH Weinheim-Basel-Cambridge-New-York (1992), worauf Bezug genommen wird.

Insbesondere vorteilhaft sind Polyester, wie Polyethylterephthalat, Polybutylterephthalat und Copolyester, die Butylterephthalateinheiten und Butylenisophthalateinheiten enthalten.

5

10

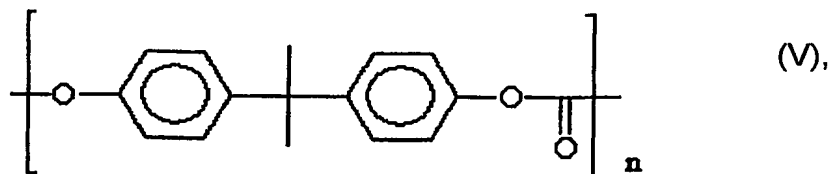
5

0

Die Polyester können auch modifiziert sein indem bei der Polykondensation kleine Mengen an aliphatischen Dicarbonsäuren zugesetzt wurden, wie zum Beispiel Glutarsäure, Adipinsäure oder Sebazinsäure, oder indem Polyglycole zugesetzt wurden, wie beispielsweise Diethylenglycol oder Triethylenglycol, oder andere höhermolekulare Polyethylenglycole. Die Polyester können außerdem andere polymerisierte Einheiten enthalten, die von Hydroxycarbonsäuren abgeleitet sind, insbesondere von Hydroxybenzoesäure oder von Hydroxynaphthalincarbonsäure. Polycarbonate sind bekannte Materialien und beispielsweise beschrieben in Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, 27. Ausgabe 1998, Hanser Verlag, Seiten 479 bis 485, worauf Bezug genommen wird. Polycarbonate können zum Beispiel hergestellt werden durch Reaktion von Bisphenol A mit Phosgen, oder Schmelzkondensation von Diphenylcarbonat mit Bisphenol A. Mögliche Comonomere sind auch Bisphenol TMC und Bisphenol S (Dihydroxydiphenylsulfid). Die Flammwidrigkeit derartiger Materialien kann verbessert werden durch Verwendung halogenerter Bisphenolderivate, insbesondere von bromierten Bisphenolderivaten.

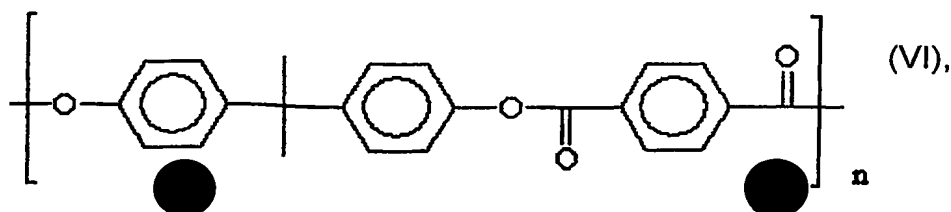
Bevorzugte Polycarbonate haben die allgemeine Formel V

5



1

und können auch wiederkehrende Einheiten der Formel VI enthalten



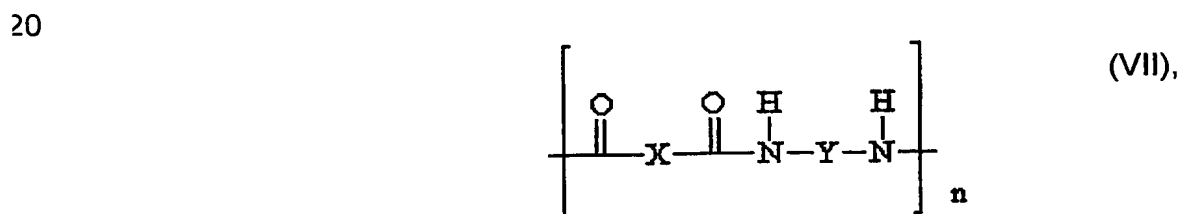
wobei n größer als eins ist, vorzugsweise zwischen 2 und 10.000 liegt.

- 5 Besonders bevorzugt liegt n in einem Bereich, so dass das mittlere Molekulargewicht des Polymeren 30.000 g/mol nicht übersteigt.

10 Die Materialien können auch Bisphenoleinheiten enthalten, welche substituiert sind am aromatischen Ring, beispielsweise mit Brom, oder die unterschiedliche aliphatische Reste an demjenigen Kohlenstoffatom tragen, welche die beiden aromatischen Ringe verbinden (Bisphenol TMC-haltige Materialien), oder deren aromatische Ringe mit einem Heteroatom verbunden sind, beispielsweise Schwefel (Bisphenol S-haltige Materialien).

- 15 Die gemäß der Erfindung geeigneten Polyamide sind beispielsweise beschrieben in Sächting, Kunststoff-Taschenbuch, 27. Ausgabe 1998, Hanser Verlag, auf den Seiten 465 bis 478, worauf Bezug genommen wird.

Bevorzugte Polyamide haben die allgemeine Formel VII



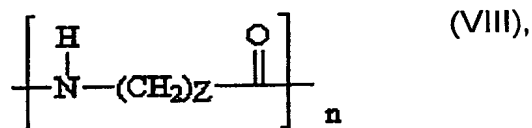
- 25 wobei X und Y gleich oder verschieden sein können und ein zweiwertiger aromatischer und/oder aliphatischer Kohlenwasserstoffrest sind. Bei den zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffresten handelt es sich in der Regel um Rest mit meta- oder para-Verknüpfung, die gegebenenfalls substituiert sind, beispielsweise mit Alkylgruppen oder Halogenatomen. Die aliphatischen
- 30 Kohlenwasserstoffreste sind vorzugsweise linear und unverzweigt oder aber zyklisch. Vorzugsweise sind die aliphatischen Kohlenwasserstoffreste linear und unverzweigt und weisen 4 bis 13 Kohlenstoffatome auf.

Besonders bevorzugt werden Polyamide eingesetzt, worin X ein linearer, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 4, 7, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen ist und in welchen Y ein linearer, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 4 oder 6 Kohlenstoffatomen bedeutet.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung bedeutet X einen meta- und/oder para-Phenylrest und Y einen linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 Kohlenstoffatomen und/oder einen 2,2-Dimethyl-4-methyl-hexylrest.

n ist größer als eins, vorzugsweise zwischen 2 und 1000, insbesondere zwischen 80 und 100.

Weitere vorteilhafte Polyamide haben die allgemeine Formel VIII



worin Z 5, 10 oder 11 bedeutet und n größer ist als eins, vorzugsweise zwischen 2 und 1000, insbesondere zwischen 80 und 100.

Die Eigenschaften sowie die Herstellung derartiger Materialien sind dem Fachmann bekannt.

Besonders bevorzugte Beispiele sind Polyamide, die erhalten werden durch Polykondensation von Dicarbonsäuren, wie Oxalsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure oder 1,4-Cyclohexyldicarbonsäure mit einem Diamin, wie Ethylendiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, Decamethyldiamin, 1,4-Cyclohexyldiamin oder m-Xyldiamin, oder Polyamide erhalten durch Polymerisation von cyclischem Lactam, wie Caprolactam oder Laurolactam und Polyamide erhalten durch Copolymerisation von cyclischem Lactam und einem Dicarbonsäuresalz mit einem Diamin.

Vorteilhaft sind Nylon 6 (Polyamid 6), Nylon 66 (Polyamid 66) und deren Copolymere.

5 Als Füll- und/oder Verstärkungsstoffe und/oder als Schlagzähmodifikatoren, zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet sind im Allgemeinen alle Zusatzstoffe, die in der Polymermatrix in einer separaten Phase vorliegen und deren Oberfläche durch eine chemische Reaktion mit der Polymermatrix kovalent verbunden werden kann. Dabei kann es sich um typische Verstärkungsstoffe, wie Fasern, Bändchen, Folien oder Faser-Flächengebilde
10 handeln, oder um typische Füllstoffe, die hauptsächlich aus wirtschaftlich Gründen eingesetzt werden, beispielsweise um mineralische Füllstoffe, aber auch um Füllstoffe, die eingesetzt werden, um der Zusammensetzung eine gewünschte Eigenschaft zu verleihen, beispielsweise um eine Verstärkungswirkung zu erzielen, sowie um Schlagzähmodifikatoren. Vorteilhaft sind diese Zusätze mit einer
15 Schlichte versehen oder wurden oberflächenbehandelt, um die Anbindung an die Kunststoffmatrix zu verbessern.

Dies ist insbesondere bei mineralischen Füllstoffen und Verstärkungsfasern vorteilhaft der Fall.

20 Als mineralische Füllstoffe sind vorteilhaft Kreide, Calciumcarbonat, Glaskugeln, hohle Glaskugeln, Talkum, Wollastonit, Lehm, Molybdändisulfid und/oder Graphit einsetzbar.

25 Als Verstärkungsfasern können vorteilhaft Mineralfasern, wie Glasfasern, Polymerfasern, insbesondere organische Hochmodulfasern, wie Aramidfasern, oder Metallfasern, wie Stahlfasern, oder Kohlenstofffasern eingesetzt werden.

30 Diese Fasern können modifiziert oder unmodifiziert sein, beispielsweise mit einer Schlichte versehen oder chemisch behandelt, um die Haftung mit dem Kunststoff zu verbessern.

Besonders bevorzugt sind Glasfasern. Zur Behandlung von Glasfasern dienen meist organische Silane, insbesondere Aminosilane. Im Einzelnen können beispielsweise als Aminosilane eingesetzt werden 3-Trimethoxysilyl-propylamin, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(3-trimethoxy-silanyl-propyl)-ethan-1,2-diamin, 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxy-silan, N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-ethandiamin.

Außerdem vorteilhaft verwendbar sind Schlichten, die auf Polyurethanen basieren.

Die Verstärkungsfasern können in den thermoplastischen Kunststoff mit an sich bekannten Verfahren eingearbeitet werden, beispielsweise mittels eines Extruders oder Kneters.

Die Verstärkungsfasern können aber auch vorteilhaft als Endlosfasern in einem hierfür geeigneten Verfahren mit der Formmasse aus thermoplastischem Kunststoff imprägniert oder umhüllt und anschließend als Endlosstrang aufgewickelt, verarbeitet oder auf eine gewünschte Granulatlänge zerschnitten werden, so dass die Faser- und Granulatlängen gleich sind. Ein besonders hierfür geeignetes Verfahren ist beispielsweise das Pultrusionsverfahren.

Die langfaserverstärkte thermoplastische Formmasse kann erfindungsgemäß ein Glasfaserbündel sein, welches mit einer oder mehrerer Schichten des thermoplastischen Matrixpolymeren ummantelt ist, so dass die Fasern nicht imprägniert sind und erst bei der Verarbeitung, beispielsweise im Spritzguss, eine Mischung der Fasern und des thermoplastischen Matrixpolymeren eintritt. Vorteilhaft sind die Fasern jedoch mit dem thermoplastischen Matrixpolymeren imprägniert.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse nach dem Pultrusions-Verfahren hergestellt, wobei

- i) Faserbündel durch eine flache Düse, die mit einer Schmelze aus mindestens einem thermoplastischen Polymer, mit Ausnahme von Polyacetal, und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen gefüllt ist, geführt werden,

- ii) die eingetauchten Faserbündel über eine Formdüse geführt werden,
 - iii) die Faserbündel gekühlt werden,
 - iv) die Faserbündel nachgeformt werden und
 - v) die Faserbündel quer zur Laufrichtung auf die Länge der Struktur
- 5 geschnitten oder als endlose Struktur aufgewickelt werden.

Die Imprägnierung der Faserbündel mit dem thermoplastischen Matrixpolymeren, wie beispielsweise durch Pultrusion in Schritt i) des obigen Verfahrens, kann auch nach anderen geeigneten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann die

10 Faserimprägnierung mit einem Verfahren durchgeführt werden, bei dem das Faserbündel von einem thermoplastischen Matrixpolymeren durchtränkt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Faserbündel auf eine Trageeinrichtung aufgelegt wird und dass die Trageeinrichtung zusammen mit dem aufliegenden Faserbündel

15 an einer Imprägniereinrichtung vorbeigeführt wird. Ein solches Verfahren ist in EP-A-756,536 beschrieben.

Die Imprägnierung der Faser kann außerdem nach einem Verfahren erfolgen, bei dem unter Verwendung eines Plastifizierextruders, bei dem ein Faserstrang über Führungsgatter und Vorwärmeinrichtung geführt in einer Imprägniervorrichtung mit

20 flüssigem Thermoplastfilm benetzt wird und anschließend in den Plastifizierextruder eingeführt, darin die einzelnen Fasern zerschnitten und vermischt und als weiterverarbeitbare faserverstärkte thermoplastische Polymermasse ausgetragen wird, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- a) der Faserstrang wird über Beschichtungsdüsen in die Zuführöffnung des Plastifizierextruders vorzugsweise parallel zu den Extruderachsen und annähernd tangential auf eine Extruderwelle und um die Extruderwellen vortreibend aufgewickelt, sowie in Zylinderbohrungen von im Durchmesser um mindestens die vierfache Stärke des Faserstranges vergrößerte
- 25 Schneckenzyylinder eingezogen,
- b) in der Zuführöffnung erfolgt dabei auf eine Flachseite des Faserstranges das Aufbringen eines thermoplastischen Polymerfilms aus der rechten Beschichtungsdüse direkt, während auf die zweite Flachseite das Aufbringen
- 30

indirekt durch Einpressen des Faserstranges in den vorher aus der linken Beschichtungsdüse auf die Schneckenwelle aufgetragenen flüssigen thermoplastischen Polymerfilm erfolgt dabei wird der Faserstrang innerhalb einer Einzugs- und Imprägnierstrecke mit den einzelnen endlosen Fasern an den Extruderwellen einreibend bzw. durchreibend an beiden Flachseiten mit den flüssigen thermoplastischen Polymerfilmen benetzt bzw. getränkt und

5 c) anschließend werden die mit thermoplastischem Polymer durchimprägnierten bzw. durchtränkten Einzelfasern bzw. der Faserstrang aus der Einzugs- und Imprägnierstrecke über eine Schneidkante in die im Durchmesser verkleinerten

10 Schneckenzyylinder in eine kurze Austrag- und Förderstrecke geführt und hierbei in weitgehend vorbestimmte Längen zerschnitten.

Ein solches Verfahren ist zum Beispiel beschrieben in DE-A-198 36 787.

15 Bei den beschriebenen erfindungsgemäßen umweltfreundlichen und wirtschaftlichen Verfahren wird eine stäbchenförmige Struktur mit einer bestimmten Form erhalten. Die stäbchenförmige Struktur weist eine Länge von 3 mm bis 100 mm, bevorzugt von 4 mm bis 50 mm und besonders bevorzugt von 5 mm bis 15 mm auf. Die stäbchenförmige Struktur, auch als Granulat bezeichnet, weist im Allgemeinen einen

20 Durchmesser von 1 mm bis 10 mm, von 2 mm bis 8 mm und besonders bevorzugt von 3 mm bis 6 mm auf.

Erfindungsgemäß ist auch ein Verfahren vorgesehen, wobei die Komponenten im Extruder gemischt werden, die Verstärkungsfasern durch die Schmelze benetzt und

25 das gewonnene Material anschließend granuliert wird. Das so gewonnene Granulat kann mit Farbstoff und/oder Pigment vermischt werden und bei einem weiteren Verarbeitungsprozeß zum Bauteil verarbeitet werden.

Die langfaserverstärkte thermoplastische Polymer-Formmasse kann auch

30 erfindungsgemäß nach dem Compoundierverfahren oder nach dem Direktverfahren hergestellt werden. Besonders vorteilhaft wird nach dem Direktverfahren keine stäbchenförmige Struktur erhalten, die in einem weiteren Verfahrensschritt zu einem geformten Gegenstand geformt werden muss, sondern der geformte, mit langen

Verstärkungsfasern (die Verstärkungsfasern haben hierbei eine Länge von 3 bis 3 100 mm) verstärkte geformte Gegenstand, wird direkt aus Verstärkungsfasern und dem thermoplastischen Matrixpolymeren erhalten, welches den Katalysator erhält.

5 Erfindungsgemäß wird ein geformter Gegenstand aus dem geschmolzenen, gegebenenfalls gefärbten langfaserverstärkten thermoplastischen Polymergranulat in an sich bekannter Weise, wie Spritzguss, Extrusion, Blasformen oder Plastifizierpressen geformt.

10 Die Struktur der langfaserverstärkten thermoplastischen Polymer-Formmasse ist erfindungsgemäß stabförmig, streifenförmig, bandförmig oder flächenförmig. Bevorzugt ist die Stabform, die erhalten wird, in dem die Oberfläche der Faser, daher der zusammengesetzten gebündelten Faser, kontinuierlich parallel
15 angeordnet mit thermoplastischem Polymer zu einem Strang beschichtet werden und dann auf die benötigte Länge geschnitten werden.

Erfindungsgemäß können alle Komponenten, ausgenommen die Verstärkungsfasern, in einem Kneeter oder einem Extruder schmelzegemischt werden. Die Temperatur wird auf 5 °K bis 100 °K, bevorzugt auf 10 °K bis 60 °K oberhalb der
20 Schmelztemperatur des höher schmelzenden thermoplastischen Polymers eingestellt. Die Schmelzemischung ist nach einer Zeit von 30 Sekunden bis 15 Minuten, bevorzugt von 1 Minuten bis 10 Minuten abgeschlossen.

Die langfaserverstärkte thermoplastische Polymer-Formmasse kann auch derart
25 beschaffen sein, dass die Fasern im Wesentlichen von dem thermoplastischen Polymer bzw. einem Blend von thermoplastischen Polymeren benetzt sind und der imprägnierte Faserstrang in der Mitte der langfaserverstärkten thermoplastischen Polymer-Formmasse von einer anderen Komponente, vorzugsweise einem unterschiedlichen thermoplastischen Kunststoff oder einem Blend ummantelt ist und
30 die Komponenten an der Oberfläche miteinander verbunden sind. Eine derartige Struktur kann beispielsweise nach einem Verfahren hergestellt werden, welches in US-A-6,090,319 beschrieben wurde.

Eine solche langfaserverstärkte thermoplastische Polymer-Formmasse kann hergestellt werden, indem

- nach der Faserimprägnierung nach einem der oben beschriebenen Verfahren der imprägnierte Faserstrang kontinuierlich aus der Vorrichtung zur Imprägnierung herausgezogen wird;
- das zur Ummantelung der langfaserverstärkten thermoplastischen Polymer-Formmasse vorgesehene Material kontinuierlich aufgeschmolzen und im plastischen Zustand in und der Länge nach durch eine verlängerte Pressform mit einer vollständig offenen, rohrförmigen Passage, in der sich das zur Ummantelung der thermoplastischen Polymer-Formmasse vorgesehene Material befindet, hindurchgepresst wird;
- kontinuierlich der imprägnierte Faserstrang in die erwähnte verlängerte Pressform hinein und hindurch befördert wird, während gleichzeitig das zur Ummantelung des imprägnierten Faserstranges vorgesehene Material hindurchgepresst wird;
- der imprägnierte Faserstrang mit dem geschmolzenen, zur Ummantelung der langfaserverstärkten thermoplastischen Polymer-Formmasse vorgesehenen Material in Kontakt gebracht und beschichtet und eine langfaserverstärkte thermoplastische Polymer-Formmasse erhalten wird, bei der die Fasern im Wesentlichen nur von einer der Komponenten benetzt sind und der imprägnierte Faserstrang in der Mitte der langfaserverstärkten thermoplastischen Polymer-Formmasse von der jeweils anderen Komponente ummantelt ist und die Komponenten an der Oberfläche miteinander verbunden sind;
- die langfaserverstärkte thermoplastische Polymer-Formmasse aus der Pressform kontinuierlich entfernt wird; und
- die Faserbündel quer zur Laufrichtung auf die Länge der Struktur geschnitten oder als endlose Struktur aufgewickelt werden.

Bei Anwendung dieses Verfahrens werden die Verstärkungsfasern nach einem bekannten Verfahren, vorzugsweise nach dem Pultrusionsverfahren, mit einer der Komponenten imprägniert, die gegebenenfalls einen oder mehrere weitere

Zusatzstoffe enthalten kann. Die erhaltene Struktur wird anschließend mit der anderen Komponente beschichtet, die jeweils auch einen oder mehrere weitere Zusatzstoffe enthalten kann.

5 Bevorzugt werden die Verstärkungsfasern mit der Komponente benetzt, die vorteilhaft den Katalysator enthält, und der entstehende Strang wird anschließend mit der anderen Komponente umhüllt, wobei auch diese Komponente weitere Zusatzstoffe enthalten kann.

10 Vorteilhaft enthalten die hier räumlich von einander getrennten Komponenten unterschiedliche weitere Zusatzstoffe.

Erfindungsgemäß wird die thermoplastische Polymer-Formmasse, insbesondere die langfaserverstärkte thermoplastische Polymer-Formmasse zur Herstellung von
15 Formteilen verwendet. Diese Formteile weisen hervorragende mechanische Eigenschaften, insbesondere hervorragende Schlagzähigkeit, eine hohe Wärmeformbeständigkeit und geringe Verformbarkeit auf. Durch den geringen Verzug besitzen die Formteile außerdem eine verbesserte Passgenauigkeit.

20 Die Formteile können durch die bekannten Verarbeitungsverfahren, wie beispielsweise durch Spritzguss, Pressformen, Blasformen aus den erfindungsgemäßen langfaserverstärkten thermoplastischen Polymer-Formmassen hergestellt werden.

25 Weitere erfindungsgemäß eingesetzte vorteilhafte Zusatzstoffe sind auch Schlagzähmodifikatoren. Durch die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren wird außerdem die Verträglichkeit und die Dispergierfähigkeit der Schlagzähmodifikatoren in der Polymermatrix verbessert, was in höheren Schlagzähigkeiten resultiert.

30 Dies geschieht indem "in-situ", also während des Schmelzeknetvorgangs, eine Kopplungsreaktionen zwischen dem thermoplastischen Polymeren und verfügbaren Funktionalitäten des Schlagzähmodifikators katalytisch begünstigt wird und damit

sozusagen ein Blockcopolymer entsteht, das als Verträglichkeitsmacher über die Phasengrenzfläche hinweg die thermodynamische Mischbarkeit und damit die Verträglichkeit innerhalb der Mischung verbessert.

5 Schlagzähmodifikatoren werden typischerweise eingesetzt in Mengen von 5 bis 50 Gew. %, bevorzugt 5 bis 40 Gew. %, besonders bevorzugt 7 bis 30 Gew. %. Als Schlagzähmodifikator vorzugsweise einsetzbar sind einzeln oder als Gemisch Polyurethane, zweiphasige Mischungen aus Polybutadien und Styrol/Acrylnitril (ABS), modifizierte Polysiloxane bzw. Silicon-Kautschuke oder Ppropfcopolymere
10 aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer harten Ppropfhülle (Kern-Hüllen- bzw. Core-Shell-Struktur).

Im letzteren Fall bestehen Schlagzähmodifikatoren aus Partikeln, die überwiegend, vorzugsweise zu mehr als 70 %, eine Kern-Hüllen-Struktur aufweisen. Dabei wird
15 der Kern von einer kautschukelastischen Polymerphase gebildet, auf welche die harte Hülle, die auch aus mehreren Schichten bestehen kann, aufgepfropft ist. Der Kern ist bevorzugt einphasig, das heißt, dass der Kern überwiegend, vorzugsweise vollständig, aus der kautschukelastischen Weichphase besteht und nur in geringen Mengen, vorzugsweise keine, Einschlüsse aus harten Polymerbestandteilen der
20 Hülle enthält. Das Ppropfcopolymer besteht meist zu 40 bis 95 Gew. %, vorteilhaft zu 60 bis 90 Gew. %, besonders vorteilhaft zu 70 bis 80 Gew. % aus dem kautschukelastischen Kern. Der Anteil der Hülle (Schalen) beträgt 5 bis 60 Gew. %, vorteilhaft 10 bis 40 Gew. %, besonders vorteilhaft 20 bis 30 Gew.-%.

25 Derartige Schlagzähmodifikatoren und deren Aufbau sind an sich bekannt und beispielsweise in den EP-A-156,285 und EP-A-668,317 beschrieben, auf deren Offenbarung hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Weitere bevorzugt einsetzbare Schlagzähmodifikatoren sind Polyurethane,
30 vorzugsweise thermoplastische Polyurethane. Dabei handelt es sich um bekannte Produkte, die beispielsweise in DE-A-119 32 40, DE-U-205 10 28 und im Kunststoff-Taschenbuch, (Saechtling, 27. Ausgabe, Hanser Verlag 1998) auf den Seiten 523 bis 542 beschrieben sind, worauf Bezug genommen wird.

Sie werden in bekannter Weise durch Polyaddition aus Polyisocyanaten, insbesondere Diisocyanaten, Polyestern, Polyethern, Polyesteramiden, Polyacetalen oder anderen geeigneten Hydroxy- bzw. Aminoverbindungen, wie
5 beispielsweise hydroxyliertem Polybutadien, oder Mischungen aus den vorgenannten Verbindungen hergestellt. Gegebenenfalls werden auch Kettenverlängerer wie niedermolekulare Polyole, insbesondere Diole, Polyamine, insbesondere Diamine oder Wasser eingesetzt.

10 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethane sind vorzugsweise thermoplastisch und damit vorzugsweise im wesentlichen unvernetzt, das heißt wiederholt ohne nennenswerte Zersetzungserscheinungen schmelzbar.

Ihre reduzierten spezifischen Viskositäten, gemessen bei 30°C in
15 Dimethylformamid, liegen in der Regel bei 0,5 bis 3 dl/g, vorzugsweise bei 1-2 dl/g. Die Werte für die Reißdehnungen betragen zweckmäßigerweise 800 bis 1500 %, vorzugsweise 1000 bis 1500 %, während die Shore-Härte A bei höchstens 90, vorteilhaft nicht über 81, vorzugsweise zwischen 50 und 85, besonders bevorzugt zwischen 60 und 80, insbesondere zwischen 65 und 80 und die Glastemperaturen
20 zumeist nicht höher als 0°C, vorteilhaft nicht höher als -10°C, besonders vorteilhaft nicht höher als -20°C liegen.

Die thermoplastischen Formmassen gemäß der Erfindung können optional weitere Additive in Mengen von meist bis zu 40 Gew. % einzeln oder als Gemisch enthalten.
25 Einsetzbar sind beispielsweise tribologische Hilfsmittel, Antioxidantien, wie sterisch gehinderte Phenolverbindungen, UV-Stabilisatoren, wie Benzotriazolderivate und Benzophenonderivate, leitfähigkeitsvermittelnde Zusätze bzw. Antistatike, wie Ruße, insbesondere Leitfähigkeitsruße, Säurefänger, Haftvermittler, Entformungshilfen, Nukleierungsmittel, wie Talk, Farbmittel, wie anorganische Pigmente, zum Beispiel
30 Titandioxid, Ultramarinblau, Kobaltblau, oder organische Pigmente und Farbstoffe, wie Phthalocyanine, Anthrachinone; Gleitmittel, wie Seifen und Ester, beispielsweise Stearylstearat, Montansäureester, teilverseifte Montansäureester; Stearinsäuren, polare und/oder unpolare Polyethylenwachse, Poly- α -Olefin-Oligomere, Silikonöle,

Polyalkylenglykole und Perfluoralkylether, Polytetrafluorethylen; oder sonstige Zusätze, wie ultrahochmolekulares Polyethylen und thermoplastische oder duroplastische Kunststoffadditive, Elastomere und weitere Polymere.

5 Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung für den Fachmann illustrieren und weitere vorteilhafte Ausführungen offenbaren, ohne jedoch den Schutzbereich einzuschränken.

Als Basismaterial wurde für die Versuche 1 bis 7 Polybutylenterephthalat (PBT) der Firma Ticona GmbH eingesetzt. Als weitere Hilfsstoffe wurden 0,65 Gew. % einer Mischung enthaltend Nukleierungsmittel, Antioxidans und Entformungshilfe eingesetzt.

Der Versuch 1 ist das Vergleichsbeispiel. Die Versuche 2 bis 7 sind Beispiele gemäß der Erfindung.

Als Basismaterial wurde für die Versuche 8 bis 10 Polyethylenterephthalat (PET) der Firma Ticona GmbH eingesetzt. Als weitere Hilfsstoffe wurden 0,6 Gew.-% einer Mischung enthaltend Antioxidans und Entformungshilfe eingesetzt.

Der Versuch 8 ist das Vergleichsbeispiel. Die Versuche 9 und 10 sind Beispiele gemäß der Erfindung.

In Versuch 2 wurde Tetra-n-butyltitanat (IV), in Versuch 3 Kaliumtitanoxid-oxalatdihydrat, in Versuch 4 Tetraphenylphosphoniumbromid, in Versuch 5 Stearyltributylphosphoniumbromid, in Versuch 6 Triphenylphosphin und in Versuch 7 Lithiumacetylacetonat als Katalysator verwendet. In den Versuchen 9 und 10 wurde Kaliumtitanoxidoxalatdihydrat als Katalysator verwendet.

Die Mengen in der Tabelle sind in Gewichtsprozent (Gew. %) angegeben. Zugfestigkeit und Zug-Elastizitätsmodul in MPa, Bruchdehnung in %, Schlagzähigkeiten in kJ/m².

Die Bestandteile wurden zusammen mit Glasfasern vermengt und anschließend in einem Doppelwellenextruder aufgeschmolzen, homogenisiert, als Strang abgezogen und granuliert.

5

Prüfkörperherstellung: Das Polyestergranulat wurde durch Spritzguss zu Normprüfkörpern verarbeitet und entsprechend den nachfolgend aufgeführten Methoden charakterisiert:

10

Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Zug-E-Modul wurden nach ISO 527 im Zugversuch ermittelt.

15

Charpy Kerbschlagzähigkeit wurde nach ISO 176-1/eA für eingekerbte Prüfkörper im Schlagzugversuch ermittelt.

20

Die Viskositätszahl wurde nach ISO 1628-5 unter Verwendung von Dichloressigsäure (DCE) ermittelt. Abweichend von der genannten Norm wurde mit 1,0% statt 0,5% bestimmt. Der MVR wurde nach ISO 1133 bestimmt.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Zusammensetzungen der Formmassen und die entsprechenden Prüfergebnisse.

Tabelle 1

Bestandteil / Eigenschaften	Methode	Einheit	1	2	3	4	5	6	7
PBT		Gew.-%	79,35	79,28	79,28	79,28	79,28	79,28	79,28
Zusatzstoffe		Gew.-%	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
Glasfaser		Gew.-%	20	20	20	20	20	20	20
n-Butyltitanat (IV)		Gew.-%		0,07					
Kalium titanoxid oxalat dihydrat		Gew.-%			0,07				
P(Ph)4Br		Gew.-%				0,07			
Stearyltributylphosphoniumbromid		Gew.-%					0,07		
P(Ph)3		Gew.-%						0,07	
Lithiumacetylacetonat		Gew.-%							0,07
Viscosity Number	1% DCE	ml/g	112,1	120,9	121,5	113,9	117,8	117,6	118,7
MVR	250/2	cm³/10min	16,3	15,2	15,1	23,7	18,8	15,1	17,2
Zugfestigkeit	5 mm/min	N/mm²	117	122	121	119	121	121	121
Bruchdehnung	5 mm/min	%	2,8	2,8	2,9	2,4	2,4	2,8	2,8
Zug-E-Modul	1 mm/min	N/mm²	7062	7411	7298	7412	7528	7293	7271
Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	notched	kJ/m²	5,9	6,6	6,5	6,6	6,6	6,5	6,6

Tabelle 2

Bestandteil / Eigenschaften	Methode	Einheit	8	9	10
PET		Gew.-%	69,4	69,395	69,37
Glasfaser		Gew.-%	30	30	30
Zusatzstoffe		Gew.-%	0,6	0,6	0,6
Kalium titanoxid oxalat dihydrat		Gew.-%	0	0,005	0,03
Viscosity Number Pellets	1% DCE	ml/g	69,4	69,7	71,1
Zugfestigkeit	ISO 527	MPa	161	164	164
Bruchdehnung	ISO 527	%	2,08	2,09	2,14
Zug-E-Modul	ISO 527	MPa	10906	11002	11104
Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	ISO 179-1/1eA	kJ/m ²	8,5	8,5	8,4

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmasse enthaltend

- 5 a) 20 bis 99 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren, das kein Polyoxymethylen-Homo- oder -Copolymer ist,
- b) 0,1 Gew.-% - 80 Gew.-% eines Zusatzstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Füllstoffen, Verstärkungsstoffen, Schlagzähmodifikatoren und deren Gemischen, und
- 10 c) 0,00001 bis 1,0 Gew.-% eines Katalysators, der die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem thermoplastischen Polymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert.

2. Thermoplastische langfaserverstärkte Formmasse nach Anspruch 1 enthaltend

- 15 d) 20 Gew.-% - 90 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren, das kein Polyoxymethylen-Homo- oder -Copolymer ist;
- e) 10 Gew.-% - 80 Gew.-% einer Verstärkungsfasern,
- f) 0,00001 Gew.-% - 1,0 Gew.-% mindestens eines Katalysators, der eine chemische Reaktion zwischen dem thermoplastischen
- 20 Matrixpolymeren und der Oberfläche der Verstärkungsfasern katalysiert.

3. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Komponente a) 20 bis 99 Gew. %, an Komponente b) 0,1 bis 80 Gew. % und an Komponente c) 0,00001 bis 0,5 Gew.-% beträgt.

4. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator oder eine Mischung von Katalysatoren eingesetzt wird, der Umesterungs-, Umamidierungs- oder Umurethanisierungsreaktionen katalysiert oder der die Ausbildung von Ester-, Amid- und Urethangruppen katalysiert.

5. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Lewis-Säure ist, die vorzugsweise keine Brönsted-Säure ist.
- 5 6. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Phosphoniumsalzen, Phosphanen, Ammoniumsalzen, Sulfoniumsalzen, Titanaten, Titanylverbindungen, Zirconaten und deren Mischungen.
- 10 7. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Zusatzstoff mineralische Füllstoffe, Verstärkungsfasern, Schlagzähmodifikatoren oder deren Mischungen eingesetzt werden.
- 15 8. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polymer ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Polyolefin, insbesondere Polypropylen, Polyethylen oder modifiziertes Polyolefin; Polyacrylat, Polymethacrylat, durch Polymerisation von Estern und/oder Amiden der Acrylsäure oder Methacrylsäure erhältliche Polymere sowie deren Copolymere, Polyamid, Polyester, Polycarbonat, 20 Polyether, Polythioether, Polyphenylenoxid Polyarylsulfide oder deren Mischungen.
- 25 9. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Ethyltriphenylphosphoniumbromid, Tetraphenylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Stearyltributylphosphoniumbromid, Triphenylphosphan, n-Butyltitanat oder deren Mischungen.
- 0 10. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die langfaserverstärkte thermoplastische Formmasse ein Glasfaserbündel ist, welches mit einer oder mehrerer Schichten des thermoplastischen Matrixpolymeren ummantelt ist, so dass die Fasern mit dem thermoplastischen Matrixpolymeren imprägniert sind.

11. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass
die das Glasfaserbündel von dem thermoplastischen Polymer oder einem Blend
von thermoplastischen Polymeren benetzt ist und das imprägnierte
5 Glasfaserbündel von einer anderen Komponente ummantelt ist und das
imprägnierte Glasfaserbündel und die andere Komponente an der Oberfläche
miteinander verbunden sind.

12. Geformter Gegenstand erhältlich durch Formgebung einer thermoplastischen
10 Formmasse nach Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/03/02175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L101/00 C08K13/04 C08K7/14 C08K5/50 C08K5/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 494 445 A (BAYER AG) 15 July 1992 (1992-07-15) claims 1,2 page 4, line 38 - line 41 page 6, line 38 - line 45; example 1	1,3-9,12
X	EP 0 346 150 A (TONEN SEKIYUKAGAKU KK) 13 December 1989 (1989-12-13) claims 1,10 page 3, line 21 - line 24 page 5, line 18 - line 21 page 5, line 35 - page 6, line 12 page 7; examples 4-6; table 1	1-8,12
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 May 2003

Date of mailing of the international search report

14/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Öhm, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP93/02175

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 320 654 A (GEN ELECTRIC) 21 June 1989 (1989-06-21) column 5, line 34 -column 6, line 3; example 1 figure 1 ----	1-8, 10, 11
X	DE 36 28 362 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 26 February 1987 (1987-02-26) claim 4 page 12, line 1 - line 5; example 56; table 12 ----	1-3, 7, 8, 12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 06, 31 July 1995 (1995-07-31) & JP 07 082441 A (NIPPON ZEON CO LTD; OTHERS: 01), 28 March 1995 (1995-03-28) abstract ----	1-8, 12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 328 (C-1215), 22 June 1994 (1994-06-22) & JP 06 073264 A (POLYPLASTICS CO), 15 March 1994 (1994-03-15) abstract ----	1-8, 12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 June 1998 (1998-06-30) & JP 10 060248 A (TEIJIN LTD), 3 March 1998 (1998-03-03) abstract -----	1-8, 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No

PCT 03/02175

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0494445	A	15-07-1992	DE 4100200 A1 DE 59108544 D1 EP 0494445 A2 JP 3168040 B2 JP 6340760 A US 5158985 A	09-07-1992 27-03-1997 15-07-1992 21-05-2001 13-12-1994 27-10-1992
EP 0346150	A	13-12-1989	JP 1311146 A AU 629217 B2 AU 3614589 A BR 8902759 A EP 0346150 A2	15-12-1989 01-10-1992 14-12-1989 01-02-1990 13-12-1989
EP 0320654	A	21-06-1989	US 4907527 A EP 0320654 A2 JP 1229867 A	13-03-1990 21-06-1989 13-09-1989
DE 3628362	A	26-02-1987	JP 1919688 C JP 6047639 B JP 62184041 A JP 62184040 A JP 62184052 A JP 1898900 C JP 6023280 B JP 62043444 A JP 1919684 C JP 6043534 B JP 62132949 A JP 1894651 C JP 6018996 B JP 62132956 A DE 3628362 A1	07-04-1995 22-06-1994 12-08-1987 12-08-1987 12-08-1987 23-01-1995 30-03-1994 25-02-1987 07-04-1995 08-06-1994 16-06-1987 26-12-1994 16-03-1994 16-06-1987 26-02-1987
JP 07082441	A	28-03-1995	NONE	
JP 06073264	A	15-03-1994	NONE	
JP 10060248	A	03-03-1998	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter ales Aktenzeichen

PCT 03/02175

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L101/00 C08K13/04 C08K7/14 C08K5/50 C08K5/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 494 445 A (BAYER AG) 15. Juli 1992 (1992-07-15) Ansprüche 1,2 Seite 4, Zeile 38 - Zeile 41 Seite 6, Zeile 38 - Zeile 45; Beispiel 1	1,3-9,12
X	EP 0 346 150 A (TONEN SEKIYUKAGAKU KK) 13. Dezember 1989 (1989-12-13) Ansprüche 1,10 Seite 3, Zeile 21 - Zeile 24 Seite 5, Zeile 18 - Zeile 21 Seite 5, Zeile 35 - Seite 6, Zeile 12 Seite 7; Beispiele 4-6; Tabelle 1	1-8,12

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/05/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Öhm, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 320 654 A (GEN ELECTRIC) 21. Juni 1989 (1989-06-21) Spalte 5, Zeile 34 - Spalte 6, Zeile 3; Beispiel 1 Abbildung 1 ----	1-8, 10, 11
X	DE 36 28 362 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 26. Februar 1987 (1987-02-26) Anspruch 4 Seite 12, Zeile 1 - Zeile 5; Beispiel 56; Tabelle 12 ----	1-3, 7, 8, 12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 06, 31. Juli 1995 (1995-07-31) & JP 07 082441 A (NIPPON ZEON CO LTD; OTHERS: 01), 28. März 1995 (1995-03-28) Zusammenfassung ----	1-8, 12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 328 (C-1215), 22. Juni 1994 (1994-06-22) & JP 06 073264 A (POLYPLASTICS CO), 15. März 1994 (1994-03-15) Zusammenfassung ----	1-8, 12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30. Juni 1998 (1998-06-30) & JP 10 060248 A (TEIJIN LTD), 3. März 1998 (1998-03-03) Zusammenfassung -----	1-8, 12

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0494445 A	15-07-1992	DE 4100200 A1	09-07-1992
		DE 59108544 D1	27-03-1997
		EP 0494445 A2	15-07-1992
		JP 3168040 B2	21-05-2001
		JP 6340760 A	13-12-1994
		US 5158985 A	27-10-1992
EP 0346150 A	13-12-1989	JP 1311146 A	15-12-1989
		AU 629217 B2	01-10-1992
		AU 3614589 A	14-12-1989
		BR 8902759 A	01-02-1990
		EP 0346150 A2	13-12-1989
EP 0320654 A	21-06-1989	US 4907527 A	13-03-1990
		EP 0320654 A2	21-06-1989
		JP 1229867 A	13-09-1989
DE 3628362 A	26-02-1987	JP 1919688 C	07-04-1995
		JP 6047639 B	22-06-1994
		JP 62184041 A	12-08-1987
		JP 62184040 A	12-08-1987
		JP 62184052 A	12-08-1987
		JP 1898900 C	23-01-1995
		JP 6023280 B	30-03-1994
		JP 62043444 A	25-02-1987
		JP 1919684 C	07-04-1995
		JP 6043534 B	08-06-1994
		JP 62132949 A	16-06-1987
		JP 1894651 C	26-12-1994
		JP 6018996 B	16-03-1994
		JP 62132956 A	16-06-1987
		DE 3628362 A1	26-02-1987
JP 07082441 A	28-03-1995	KEINE	
JP 06073264 A	15-03-1994	KEINE	
JP 10060248 A	03-03-1998	KEINE	